

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-353521

(43)Date of publication of application : 06.12.2002

(51)Int.Cl.

H01L 35/32
H01L 35/14
H01L 35/16
H01L 35/18
H01L 35/34
H02N 11/00

(21)Application number : 2001-
157065

(71)Applicant : SUGIHARA ATSUSHI

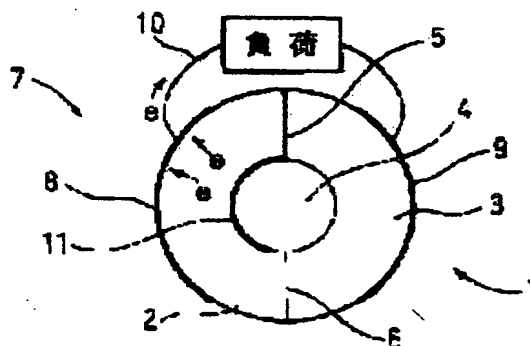
(22)Date of filing : 25.05.2001 (72)Inventor : SUGIHARA ATSUSHI

(54) PLASTIC OR GLASS THERMOELECTRIC POWER GENERATING MODULE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric power generating module and a thermoelectric power generator, capable of being easily molded into an arbitrary shape.

SOLUTION: The thermoelectric power generating module is a composite of an n-type thermoelectric semiconductor substrate, where n-type thermoelectric semiconductor particles are dispersed in a conductive plastic or glass, and a p-type thermoelectric semiconductor substrate where p-type thermoelectric semiconductor particles are dispersed in the conductive plastic or glass; and for the thermoelectric power generator, the n-type thermoelectric semiconductor substrate and the p-type thermoelectric semiconductor substrate in the thermoelectric power generating module are provided with an electrode, respectively; with a circuit being formed between the electrodes, and the temperature difference between the n-type thermoelectric semiconductor substrate and a p-type thermoelectric semiconductor substrate is taken out of a circuit as a current.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

R1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-353521
(P2002-353521A)

(43) 公開日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 L 35/32 | | H 0 1 L 35/32 | A |
| 35/14 | | 35/14 | |
| 35/16 | | 35/16 | |
| 35/18 | | 35/18 | |
| 35/34 | | 35/34 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-157065 (P2001-157065)

(22) 出願日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(71) 出願人 501209771

杉原 淳

神奈川県横浜市金沢区釜利谷西1-20-24

(72) 発明者 杉原 淳

神奈川県横浜市金沢区釜利谷西1-20-24

(74) 代理人 100059959

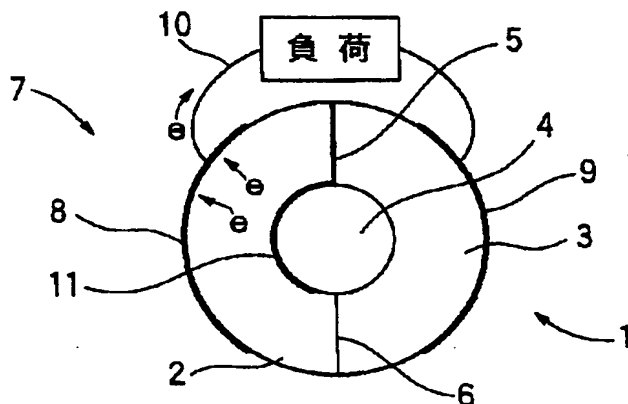
弁理士 中村 裕 (外9名)

(54) 【発明の名称】 プラスチック又はガラス製熱電発電モジュール及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 任意の形態に簡易に成型できる熱電発電モジュール、及び熱電発電器を提供すること。

【解決手段】 導電性プラスチック又はガラス中にn型熱電半導体粒子を分散させてなるn型熱電半導体基体と、導電性プラスチック又はガラス中にp型熱電半導体粒子を分散させてなるp型熱電半導体基体とを複合化させてなる熱電発電モジュール、及び該熱電発電モジュールにおけるn型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体のそれぞれに電極が設けられ、該電極間に回路が形成されており、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体間の温度差を電流として回路から取り出す熱電発電器。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性プラスチック又はガラス中にn型熱電半導体粒子を分散させてなるn型熱電半導体基体と、導電性プラスチック又はガラス中にp型熱電半導体粒子を分散させてなるp型熱電半導体基体とを複合化させたことを特徴とする熱電発電モジュール。

【請求項2】 n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体とを接合させることにより複合化されている請求項1記載の熱電発電モジュール。

【請求項3】 n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体が中間層を介して接合されることにより複合化されている請求項1記載の熱電発電モジュール。

【請求項4】 導電性プラスチックが、導電性熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又はゴムである請求項1～3のいずれか1項記載の熱電発電モジュール。

【請求項5】 n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体が、中央に空間を有するドーナツ型に複合化されている請求項1～4のいずれか1項記載の熱電発電モジュール。

【請求項6】 導電性プラスチック又はガラス中にn型熱電半導体粒子を分散させてなるn型熱電半導体基体と、導電性プラスチック又はガラス中にp型熱電半導体粒子を分散させてなるp型熱電半導体基体とを複合化させることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の熱電発電モジュールの製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項記載の熱電発電モジュールにおけるn型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体のそれぞれに電極が設けられ、該電極間に回路が形成されており、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体間の温度差を電流として回路から取り出すことを特徴とする熱電発電器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷却素子や熱電発電器などとして幅広く使用できる熱電発電モジュール及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ビスマス・テルル、鉛・テルル、シリコン・ゲルマニウム、珪化鉄などの合金は、熱電半導体として公知であり、種々の分野で広く利用されている。このような熱電半導体の特徴は、電気の良い導体であり、熱の不良導体である。その性能は次の式で表される、

$$【式1】 \quad Z = (\alpha^2 \cdot \sigma) / \kappa = \alpha^2 / (\kappa \cdot \rho)$$

(式中、 α は、ゼーベック係数、 σ は、電気伝導率、 κ は、熱伝導率、 ρ は、電気抵抗率である。)

従って、電気抵抗率が低く、熱伝導性が悪く、ゼーベック係数が大きいものが良い熱電発電素子ということになる。通常、電気の良い導体は熱の良い導体でもあるので、両性質の折衷が望まれる。現行のZの値は大体 $3 \times 10^{-3} / K$ であり、素子の利用温度によって、この値は変わっ

てくる。また熱電発電素子を構成する物質において最大のZの値が得られる温度は異なっており、物質によって得意な使用温度領域がある。

【0003】従来、熱電素子は、図1に示すように、p型とn型の半導体をギリシャ文字の Π （パイ）のような形態に接合しており、このモジュールによって2つの機能、ペルチエ効果とゼーベック効果とを持たせている。ここで、ペルチエ効果は、2つの素子の回路へ直流電圧を印加することによって、 Π の素子A側又はB側のどちらか一方が冷やされたり、温められたりする効果である。電圧の極性を逆にすれば、温と冷を逆に出来る。ゼーベック効果は温度差により発電するという効果である。たとえば素子Aを温め、素子Bを冷やし、素子AとBの間に温度差をつくると、図1のVで示したように起電力が発生する。つまりひとつのモジュールで、冷却（あるいは加熱）と発電の両特性を持たせることができることが熱電半導体を使ったモジュールの特徴である。しかしながら、従来、熱電半導体は合金で形成されているため、その形状は珪化鉄を使ったモジュールが馬蹄形であることを除くと、図1に示すような Π 型が主たるものであり、利用しやすい形態に成型することが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、任意の形態に簡易に成型できる熱電発電モジュールを提供することを目的とする。本発明は、又、このような優れた熱電発電モジュールを効率よく製造できる製造法を提供することを目的とする。本発明は、又、上記熱電発電モジュールを用いた熱電発電器を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱電半導体の微粉末を、導電性を付与したゴムや樹脂などのプラスチックといった有機物やガラスへ添加・分散させ、混練すると、使う場所に応じた形状に熱電半導体基体を容易に成型でき、上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたのである。すなわち、本発明は、導電性プラスチック又はガラス中にn型熱電半導体粒子を分散させてなるn型熱電半導体基体と、導電性プラスチック又はガラス中にp型熱電半導体粒子を分散させてなるp型熱電半導体基体とを複合化させたことを特徴とする熱電発電モジュールを提供する。本発明は、又、導電性プラスチック又はガラス中にn型熱電半導体粒子を分散させてなるn型熱電半導体基体と、導電性プラスチック又はガラス中にp型熱電半導体粒子を分散させてなるp型熱電半導体基体とを複合化させることを特徴とする上記熱電発電モジュールの製造方法を提供する。本発明は、又、上記熱電発電モジュールにおけるn型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体のそれぞれに電極が設けられ、該電極間に回路が形成されており、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体間の温度差を電流として回路

から取り出すことを特徴とする熱電発電器を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる導電性プラスチック又はガラスとしては、電気伝導度が体積固有抵抗値で10の3乗からマイナス4乗のものをを用いるのが好ましく、より好ましくは10の0乗以下である。このような導電性ガラスとしては、銀やリチウムを含むモリブデン系ガラスをあげることが出来る。また、導電性プラスチックとしては、導電性粒子、例えば、グラファイト、カーボンブラック、金属粉、導電性セラミック粉等を充填した各種熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然及び合成ゴムなどがあげられる。これらの導電性プラスチックのうち、導電性エラストマーが好ましい。又、導電性粒子として特に好ましいのは、ハイペリオン・キャタリス・インターナショナル社のグラファイト・フィブリルBNあるいはCC、ケッチェン・ブラック・インターナショナル社のケッチェン・ブラックECあるいはEC600JDである。これらは1種又は2種以上の混合物として用いることができる。これらのうち、グラファイト・フィブリル及び導電性カーボンブラックを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0007】プラスチックとしては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、(メタ)アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、EPDM、NBR、SBR、PIB、CR、シリコーンゴム、ヒドリルゴムなどがあげられる。これらのうちEPDMおよびシリコーンが好ましい。本発明で用いるn型及びp型熱電半導体粒子としては、ビスマス・テルル(BiTe)、アンチモン・テルル(SbTe)、ビスマス・アンチモン・テルル(BiSbTe)、ビスマス・セレン(BiSe)、アンチモン・セレン(SbSe)、ビスマス・セレン・テルル(BiSeTe)、鉛・テルル、シリコン・ゲルマニウム、珪化鉄などを用いることができる。又、これらにドーピング材を添加することもできる。具体的には、ビスマス・アンチモン・テルル(BiSbTe)をp型熱電半導体とし、ビスマス・セレン・テルル(BiSeTe)をn型熱電半導体とすることもでき、さらにビスマス・セレン・テルル(BiSeTe)にn型のドーピング材としてCuBrあるいはSbI₃を加えることもできる。これらのうち、n型としてビスマス・セレン・テルル、p型としてビスマス・アンチモン・テルルが好ましい。

【0008】本発明で用いるn型及びp型熱電半導体粒子としては粉状物をものを用いるのが好ましく、平均粒子径が500μm以下のものが好ましく、例えば10ミクロン以下の粒子や200-300ミクロンの粒子を用いることができる。熱電半導体粒子の導電性プラスチックやガラスへの添加量は、電気伝導度が10の3乗以下となる限り任意の量とすることができるが、一般的には30重量%以上にするのが良い。又所望の形状に成形で

きる限度で添加するのがよく、80重量%以下であるのが好ましい。本発明では、導電性プラスチック中への熱電半導体粒子の分散を良好にするために、分散剤を併用してもよい。

【0009】熱電半導体粒子の導電性プラスチックへの分散は、バンバリーミキサー、1軸や2軸押出機などの各種混練機を用いることができる。又、ガラス中への分散は、ガラス原料と熱電半導体粒子とを均一に混合し、次いで熔融することにより行うことができる。n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体との複合化は、両者を固定させる常法により行うことができる。例えば、両者を幾何学的に接合させること、通常の固定手段を用いて接合させること、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体を中間層を介して接合させることなどにより行うことができる。ここで、中間層としては、絶縁層や導電層を用いることができる。尚、本発明では、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体との複合化を、一端を導電層を介して、他端を絶縁層を介して行うのがよい。

【0010】本発明で用いるn型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体は、組成物のベースがプラスチックやガラスであるため、従来用いられていた金属に比べて加工が容易であり、所望の形態及び大きさに簡易に成形することができる。このうち、図2に示すドーナツ状に形成するのが好ましい。ここで、熱電発電モジュール1は、n型熱電半導体基体2とp型熱電半導体基体3とが、中央に空間(内部ともいう)4を有するドーナツ型になるように、n型熱電半導体基体2とp型熱電半導体基体3のそれぞれの端部5と6とを上述した手段により接合して複合化されている。一方、本発明では、上記熱電発電モジュールにおけるn型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体のそれぞれに電極を設け、該電極間に回路を形成し、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体間の温度差を設けると、n型熱電半導体基体とp型熱電半導体基体間に電流が生じ、この電流を回路から取り出すことを特徴とする熱電発電器を構築することができる。

【0011】この際、図2に示すドーナツ型の熱電発電モジュール1を用いて熱電発電器を構築するのが好ましい。このようにして構築した熱電発電器7の概略図を図3に示す。図3中、数値1~6は図2におけるのと同じものを示し、n型熱電半導体基体2とp型熱電半導体基体3のそれぞれに電極8、9を設け、該電極間に回路10が形成されている。ここで、電極8、9は、n型熱電半導体基体2とp型熱電半導体基体3のそれぞれの全体を覆うように形成してもよいが、少なくともその一部に接触していればよい。電極の材質及び形状は特に限定されず、通常発電機に用いるものを使用することができる。又、n型熱電半導体基体2とp型熱電半導体基体3のそれぞれの端部5と6を、一方を導電体で他方を絶縁体で接着するのがよい。又、ドーナツ状の内部、例えば片側に導電部材11を設けても良い。このような構造の

熱電発電器7の内部4を加熱し、一方、熱電発電器7の外側を室温又は冷却すると、熱電発電器7の外部と内部との間に温度差が生じ、ゼーベック効果により電子の流れ（図中eが電子を表す。）が生じ、回路を電流が流れて、電気を取り出すことができる。図中、負荷とは、例えば、充電するための器具（携帯電話など）、電球やヒーターなどである。

【0012】

【発明の効果】本発明によると、任意の形態に簡易に成型できる熱電発電モジュールを提供することができる。この熱電発電モジュールを用いると、クリーンで、静かな局所エネルギーを創出できる熱電発電器を製造することができる。特に、廃熱利用のように温度差をもった所では、それを利用して、発電をすることも出来る。又、熱電発電モジュールを冷却素子として使う要請があれば、電流を流し、高温と低温部分をつくることができる。従って、本発明によれば、色々な形状や大きさの熱電発電モジュールができ、複雑な場所、円筒形の所、さらには建材など、様々な場所において、冷やしたり、暖めたりできる。具体的には、光ファイバーのコネクタ部分に巻いて冷却することができる。さらには建材などでは、冷暖房として、また外と内の温度差から、発電も可

能となる。僅かな温度差での発電を考えたとき、本発明の熱電発電モジュールを利用して、体温と空気との温度差で発電をすることによって、携帯電話などの充電用への使用の可能性が出てくることから広範囲の分野で利用できる。次に実施例により本発明を説明する。

【0013】

【実施例】実施例1

プラスチックとして、EPDMゴム（日本合成ゴム社のEP21）を使用し、これにn型またはp型半導体であるビスマス・テルル（ Bi_2Te_3 ）（平均粒子径 $300\mu\text{m}$ ）をそれぞれ35重量%となるように添加し（n型半導体にはドーピング材としてSbI₃を添加した）、二本ロールで混練し、混合物をプレス成形し、厚さ5mm、幅200mm、長さ200mmの板状の熱電半導体基体を、直方体状（ $50\times 50\times 5\text{mm}$ ）の形態に作り、図1のように銀電極を上下に取り付け下部をホットプレートで加熱し、上部を氷水で冷却し、起電力をデジタルボルトメーターで測定した。測定した結果を表1に示す。尚、基体の電気抵抗は数オームcmのオーダーであった。

【0014】

【表1】 表1

| 低温部 (°C) | 高温部 (°C) | 温度差 | 起電力 (mV) |
|----------|----------|-----|----------|
| 20 | 31 | 11 | 0.099 |
| 22 | 35 | 13 | 0.154 |
| 25 | 41 | 16 | 0.325 |
| 30 | 55 | 25 | 0.733 |
| 40 | 70 | 30 | 0.911 |

【0015】実施例2

実施例1で製造した板状ゴム形態のn型熱電半導体基体及びp型熱電半導体基体を所定の大きさに切り、半円型にした。n型熱電半導体基体の内側11及び端部5に銀ペーストを塗布し（導電層を形成）、端部6にはαシアノアクリレート系接着剤（商品名アロンアルファ：絶縁層を形成）を塗布してn型熱電半導体基体及びp型熱電半導体基体を接合して、図3に示すドーナツ型熱電発電モジュールを組み立てた。さらに、このドーナツ型熱電発電モジュール7の外側の一部8と9にも銀ペーストを塗布して電極8と9を形成し、これらの電極を導線でつないで回路10を形成した。このようにして製造したドーナツ型熱電発電モジュール7の内部4を体温（ $T_i: 36.5^\circ\text{C}$ ）で暖め、ドーナツ型熱電発電モジュール7の外側が室温（例えば、 $T_r: 20^\circ\text{C}$ ）であると、導電層5と11から電子がn型熱電半導体基体2に入り、外側の電極8へ拡散し、導線を通して負荷を経由

し、電極9へ入る。その結果、温度差 $\Delta T (16.5) = T_i - T_r (36.5 - 20)$ に応じた起電力が発生する。この場合、推定される発電は0.325mVであり、0.1mA程度の電流が流れる。

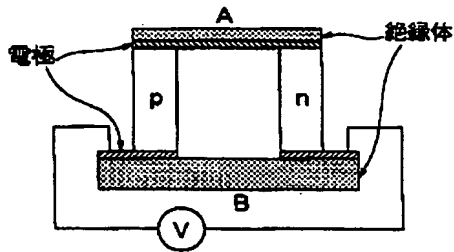
【図面の簡単な説明】

【図1】 従来のΠ（パイ）型形態の熱電発電モジュールの概略図を示す。

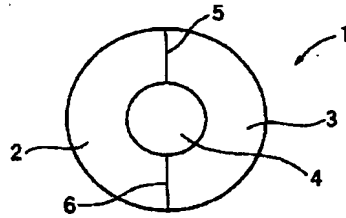
【図2】 本発明の熱電発電モジュールをドーナツ型に形成したものの概略図を示す。

【図3】 図2に示す本発明のドーナツ型熱電発電モジュールを組み込んだ熱電発電器の概略図を示す。図中、1は熱電発電モジュール、2はn型熱電半導体基体、3はp型熱電半導体基体、5は熱電半導体基体の導電層を介した接合部、6は熱電半導体基体の絶縁層を介した接合部、7は熱電発電器、8、9は電極、10は回路を表す。

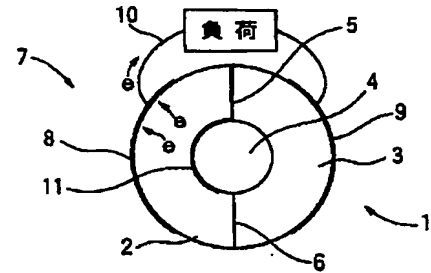
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H02N 11/00

識別記号

F1

H02N 11/00

テラコト (参考)

A